УДК 621.352.6

Высокотемпературные твердооксидные топливные элементы и конверсия метана

В. А. Собянин

ВЛАДИМИР АЛЕКСАНДРОВИЧ СОБЯНИН — доктор химических наук, профессор, заместитель директора по научным вопросам Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, заведующий кафедрой общей химии Новосибирского государственного университета. Область научных интересов: гетерогенный катализ, газофазный электрокатализ, топливные элементы.

630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 5, Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, тел. (3832) 34-43-06, факс (3832) 34-30-56, E-mail sobyanin@catalysis.nsk.su

Введение

Известные запасы природного газа и тенденции в области его разведки и добычи свидетельствуют о том, что метан еще длительное время будет оставаться основным сырьем для получения ценных химических продуктов, например синтез-газа, и одним из основных видов топлива для производства тепла и электроэнергии [1, 2]. Это особенно важно для России, которая обладает 34% доказанных и около 40% потенциальных запасов природного газа в мире. Такое положение стимулирует усилия многих научных организаций и промышленных компаний, направленные на поиски и разработку альтернативных, более экологически чистых и ресурсосберегающих методов переработки метана. Одним из таких методов является электрохимическая конверсия метана в топливных элементах или, более точно, в электрохимических генераторах (ЭХГ), под которыми подразумеваются энергоустановки на основе топливных элементов.

В последние 10—15 лет во всем мире ведутся интенсивные исследования по созданию и коммерциализации энергоустановок на основе топливных элементов [3, 4]. Это обусловлено известными преимуществами ЭХГ перед традиционными источниками электроэнергии, важнейшими из которых являются высокий КПД превращения химической энергии топлива в электроэнергию, низкий уровень вредных выбросов, бесшумность в работе, модульность конструкции, что позволяет легко и быстро строить ЭХГ разной мощности в рамках одной и той же технологии. В целом во многих странах именно с прогрессом в области создания топливных элементов, хотя они все еще остаются достаточно дорогими устройствами [5], связано совершенствование систем энергоснабжения (электро- и теплоснабжения) различных объектов − от сотовых телефонов и автомобилей до жилых домов и целых городов. Есть все основания полагать, что развитие энергетики на базе топливных элементов будет одним из главных приоритетов мировой экономики в XXI веке [4, 6—8].

Среди всех известных типов топливных элементов лишь высокотемпературные твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) с рабочей температурой 800—1000 °С могут потреблять в качестве топлива непосредственно метан, при электрохимическом окислении которого можно когенерировать электроэнергию и тепло [3, 4], и такие ценные продукты, как синтез-газ [9] и углеводороды C_2 [10]. Это позволяет рассматривать ТОТЭ не только как устройство для прямого превращения химической энергии метана в электроэнергию и тепло, но и как электрохимический реактор для конверсии CH_4 в синтез-газ и углеводороды C_2. Не исключено, что именно ТОТЭ будет одним из базовых узлов при создании гибкой технологии комплексной переработки метана.

В настоящей работе анализируются основные направления и результаты в области создания и исследования ТОТЭ, питаемых природным газом (или метаном). В частности, рассматриваются традиционные ТОТЭ, топливом для которых служит синтез-газ, получаемый конверсией природного газа, прямые метановые ТОТЭ, топливом для которых является непосредственно метан, ТОТЭ с неразделенными электродными пространствами, питаемые смесью метана и воздуха, ТОТЭ как электрохимические реакторы для конверсии метана в синтез-газ.

Традиционные твердооксидные топливные элементы. Общая характеристика

Идея создания топливных элементов была высказана в середине XIX в. Гровом (Grove) и Шонбайном (Schonbein), однако была реализована только в XX в. Топливные элементы относятся к классу химических источников тока, в которых без каких-либо механических устройств химическая энергия реагентов (топлива и окислителя) электрохимическим методом преобразуется в электроэнергию. Существенными преимуществами их являются бесшумность работы и отсутствие вредных выбросов при функционировании. От других химических источников тока топливные элементы отличаются тем, что реагенты не являются их составной частью. Окислитель (обычно кислород воздуха) и топливо (обычно водород) подаются в топливный элемент извне, и он сохраняет способность гене-

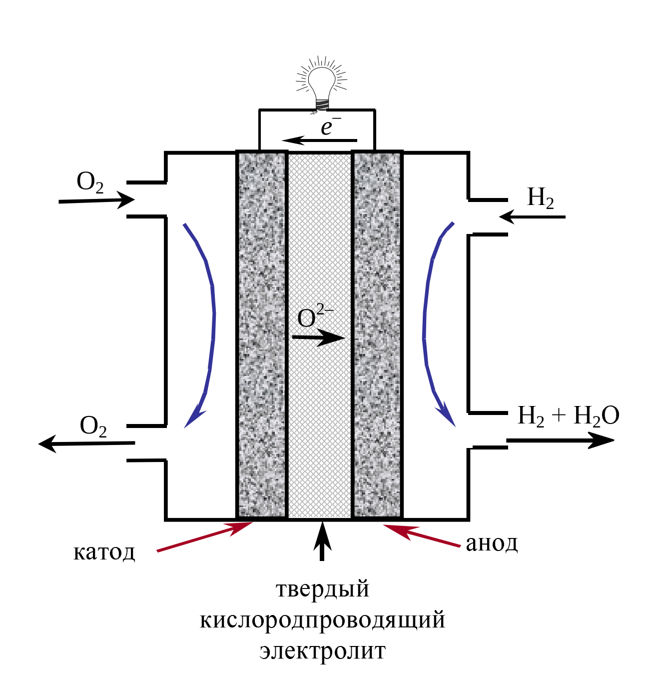


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая устройство и принцип работы твердооксидного топливного элемента

рировать электроэнергию все время, пока в него поступают реагенты и отводятся продукты их взаимодействия.

На рис. 1 схематически показаны конструкция и принцип работы твердооксидного топливного элемента. Он представляет собой электрохимическую ячейку с двумя электродными пространствами, разделенными газоплотным твердым кислородпроводящим электролитом, на противоположные стороны которого нанесены пористые электроды (анод и катод). К аноду подводится топливо (H_2), к катоду — окислитель (O_2). На аноде и катоде протекают, соответственно, две полуреакции:

$$H_2 + O^{2-} = H_2O + 2e^-$$

$$0{,}5O_2 + 2e^- = O^{2-}$$

суммарная реакция

$$H_2 + 0{,}5O_2 = H_2O$$

Протекание окислительно-восстановительных реакций на электродах приводит к возникновению электродвижущей силы (около 1 В), точное значение которой определяется уравнением Нернста:

$$\text{ЭДС} = -\frac{\Delta G^\circ}{2F} + \frac{RT}{2F}\ln\left(p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{0,5} / p_{H_2O}\right)$$

где ΔG° — стандартное изменение энергии Гиббса; F — постоянная Фарадея; p_{H_2}, p_{O_2}, p_{H_2O} — парциальные давления H_2, O_2 и паров воды; R — универсальная газовая постоянная; T — температура.

Если анод и катод ТОТЭ соединить через нагрузку (например электролампочку), то ионы O^{2-} будут переноситься через твердый кислородпроводящий электролит от катода к аноду, а электроны будут двигаться через нагрузку в противоположном направлении, тем самым генерируя электроэнергию.

Электролит в совокупности с электродами и токосъемами называют единичным топливным элементом. Для повышения напряжения единичные топливные элементы соединяют в батарею. Для обеспечения работы батареи требуются вспомогательные системы: подготовки и подачи топлива и окислителя, терморегулирования, преобразования напряжения, контроля и управления и др. Батарея топливных элементов вместе с вспомогательными системами составляет электрохимический генератор.

Основными электрохимическими характеристиками работы топливного элемента и электрохимического генератора являются КПД и зависимости напряжения и электрической мощности от тока. С увеличением тока напряжение уменьшается, а электрическая мощность проходит через максимум. Это связано с поляризационными потерями на электродах и наличием внутреннего сопротивления у топливного элемента.

КПД по электрической энергии топливного элемента (ЭХГ) определяется как отношение произведенной им электроэнергии W_e к химической энергии затраченного топлива $-\Delta H$:

$$\text{КПД} = W_e/(-\Delta H)$$

Систематические работы по созданию твердооксидных топливных элементов начались в конце 50-х годов XX в. в компании «Westinghouse». С тех пор проделан большой путь в этой области [3, 4, 11—15]. Найдены материалы для основных компонентов ТОТЭ, предложены конструкции ТОТЭ и способы их изготовления и коммутации в батарею. Полным ходом идут демонстрационные испытания ЭХГ на базе ТОТЭ мощностью до 250 кВт.

В настоящее время известно много вариантов конструкций ТОТЭ и ЭХГ на их основе [3, 4, 11—17]. Наиболее разработаны в научном и технологическом аспектах трубчатая и планарная конструкции (рис. 2).

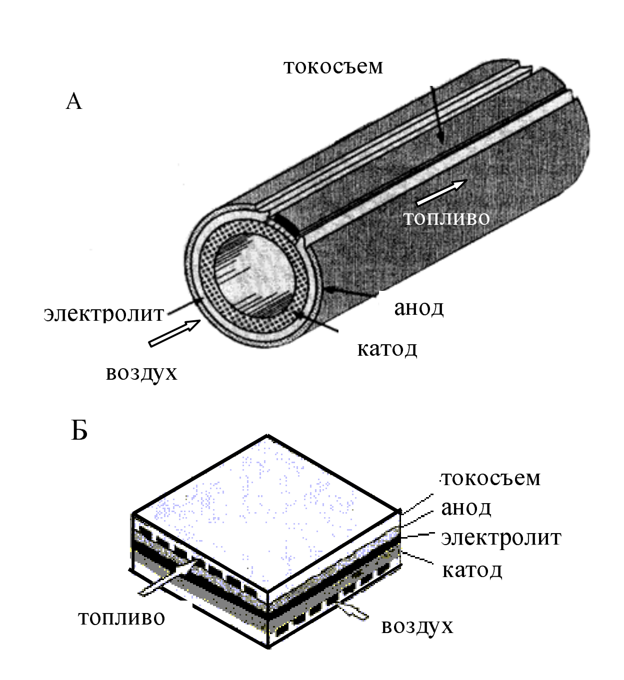


Рис. 2. Трубчатая (А) и планарная (Б) конструкции твердооксидных топливных элементов [15]

Понятно, что каждая из этих конструкций имеет свои достоинства и недостатки. Тем не менее ЭХГ на основе этих конструкций ТОТЭ достигли уровня демонстрационных образцов [3, 4, 11—14]. Более того, некоторые компании, в частности «Siemens Westinghouse Power Corporation» [11, 13], «Sulzer Hexis» [12], приступили к созданию полупромышленного производства ЭХГ на основе ТОТЭ трубчатой и планарной конструкций. Здесь важно обратить внимание на то, что, хотя эти конструкции ТОТЭ и, естественно, технологии их изготовления существенно различаются, конструкционные материалы в обоих случаях обычно одни и те же.

В настоящее время в качестве кислородпроводящего электролита для ТОТЭ применяется допированный иттрием диоксид циркония (YSZ), который лишь при высоких температурах (более 800 °С) приобретает значительную проводимость по ионам кислорода. Именно поэтому твердооксидные топливные элементы работают при высоких температурах (900—1000 °С). Они относятся к *высокотемпературным топливным элементам.* Анод и катод ТОТЭ изготавливают, соответственно, из никель-кермета (смесь порошков Ni и YSZ) и допированного стронцием манганита лантана (LSM), токосъем — из допированного кальцием или стронцием хромита лантана. Эти материалы имеют согласованный коэффициент термического расширения и химически устойчивы при рабочих температурах топливного элемента. Они обеспечивают приемлемые электрохимические характеристики ТОТЭ, в частности, удельная мощность ТОТЭ трубчатой конструкции составляет 0,25—0,3 Вт/см^2, планарной конструкции — около 1 Вт/см^2 [14].

В последнее время значительное внимание уделяется разработке твердого кислородпроводящего электролита и ТОТЭ на его основе с более низкой рабочей температурой (≈700—800 °С). Считается, что снижение рабочей температуры позволит существенно расширить круг конструкционных материалов, увеличить ресурс работы и, возможно, уменьшить стоимость твердооксидных топливных элементов.

Среди других типов топливных элементов твердооксидные топливные элементы являются единственными, которые не содержат жидкой фазы и благородных металлов. Имея наиболее высокую рабочую температуру, они тем самым генерируют высокопотенциальное тепло. Важнейшим достоинством ТОТЭ является высокий КПД (по электрической энергии) даже для установок малой мощности. Так, для ЭХГ на основе ТОТЭ мощностью ≈100 кВт, использующего в качестве первичного топлива природный газ, КПД составляет 47% [11, 14]. Более того, как видно из рис. 3, на котором сопоставлены КПД различных энергоустановок, ТОТЭ мощностью 1 МВт имеет КПД около 60%, что достигается лишь на современных газотурбинных установках объединенных циклов мощностью 100 МВт.

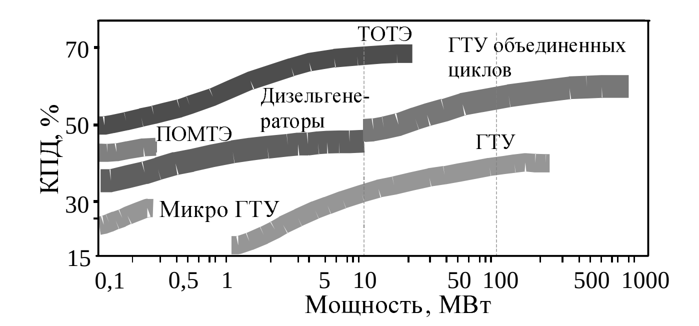


Рис. 3. Зависимость КПД по электрической энергии от мощности энергоустановок различных типов [13]:

ПОМТЭ — топливный элемент с протонно-обменной мембраной; ГТУ — газотурбинная установка, ТОТЭ — твердооксидный топливный элемент

В отличие от других типов топливных элементов, высокотемпературные ТОТЭ наименее требовательны к топливу [15]. Для их питания можно использовать синтез-газ (без каких-либо ограничений на содержание в нем оксида углерода), получаемый методом внешней или внутренней конверсии природного газа (рис. 4). Непосредственное применение природного газа для питания ТОТЭ пока считается нецелесооб-

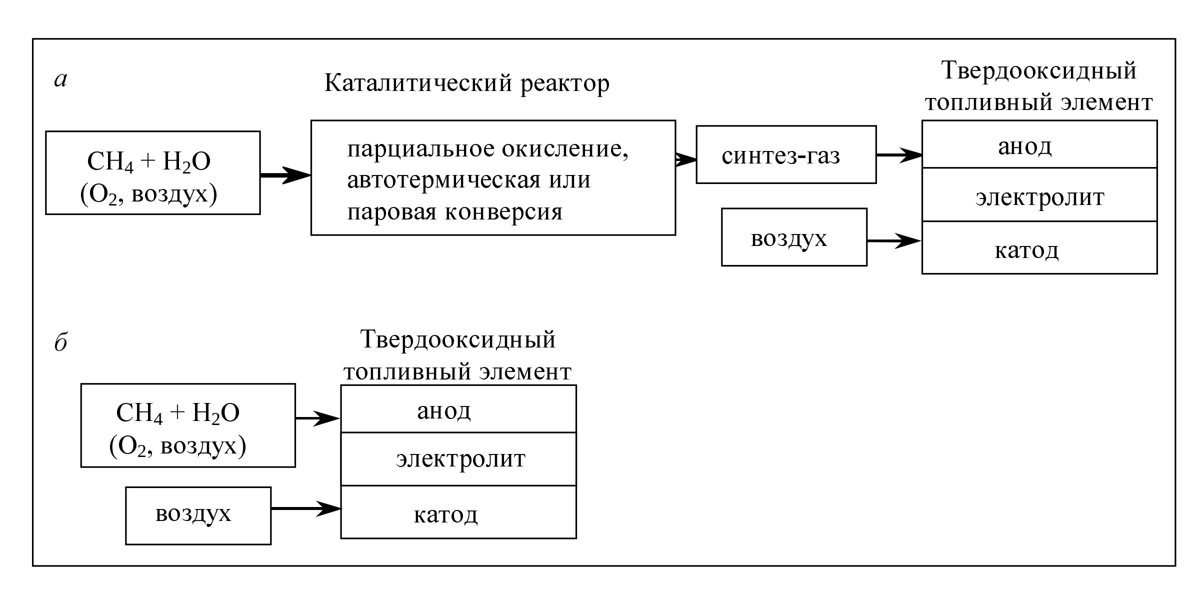


Рис. 4. Схемы конверсии природного газа в твердооксидном топливном элементе:

а — ТОТЭ с внешней конверсией; *б* — ТОТЭ с внутренней конверсией

разным, поскольку при прямом электрохимическом окислении синтез-газа происходит зауглероживание и разрушение Ni-керамического электрода.

Схема ТОТЭ с внешней конверсией метана (рис. 4*а*) включает по сути два независимых устройства: каталитический реактор, в котором в результате парциального окисления, паровой или автотермической конверсии метана образуется синтез-газ, и топливный элемент, в анодное пространство которого подается выходящий из реактора синтез-газ.

В схеме ТОТЭ с внутренней конверсией метана (рис. 4*б*) смесь метана и окислителя (пары воды, кислород) подается непосредственно в анодное пространство, и в условиях высокой рабочей температуры на аноде (Ni-керамический электрод) осуществляется каталитическая конверсия метана в синтез-газ, затем синтез-газ электрохимически окисляется и генерируется электроэнергия [18, 19].

ТОТЭ с внутренней конверсией метана более предпочтителен, чем ТОТЭ с внешней конверсией, поскольку в первом случае исключается каталитический реактор и происходит прямой обмен теплом и реагентами между областями протекания каталитических реакций конверсии метана и электрохимического окисления синтез-газа. Очевидно, такая организация работы топливного элемента способствует увеличению его КПД, дает возможность уменьшить габариты и упростить конструкцию ЭХГ.

Проведенные к настоящему времени демонстрационные испытания ЭХГ на основе ТОТЭ [11—14] позволяют заключить, что они найдут широкое применение в качестве стационарных автономных или включаемых в сеть источников электроэнергии и тепла как для промышленных объектов, так и для жилищно-коммунальных хозяйств. Согласно прогнозам, потребность стран Северной Америки и Западной Европы в разрабатываемых фирмой «Siemens Westinghouse Power Corporation» ЭХГ на основе трубчатых ТОТЭ будет составлять в ближайшие 10 лет ~5000 МВт установленной мощности [13]. Что касается ЭХГ на основе планарных ТОТЭ, которые имеют более высокую удельную мощность, чем ЭХГ на основе трубчатых ТОТЭ, то область их применения существенно шире [14]. Не исключено, что они найдут применение на транспорте и в военной сфере. Сложная технология изготовления и высокая стоимость ЭХГ на основе ТОТЭ до сих пор остаются одними из главных препятствий для их быстрого и широкого выхода на рынок.

Прямые метановые твердооксидные топливные элементы

В последнее время значительное внимание уделяется разработке так называемых прямых метановых твердооксидных топливных элементов (direct methane solid oxide fuel cells) [20—22]. От традиционных твердооксидных топливных элементов они отличаются тем, что топливом для них является непосредственно метан, а не синтез-газ, получаемый методами селективного окисления, паровой или автотермической конверсии природного газа, т.е. в прямых метановых ТОТЭ в катодное пространство подается воздух (кислород), в анодное — метан. За генерацию электрической энергии ответственна реакция глубокого окисления метана:

$$\text{на аноде} \quad CH_4 + 4O^{2-} = CO_2 + 2H_2O + 8e^-$$
$$\text{на катоде} \quad 2O_2 + 8e^- = 4O^{2-}$$
$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$

За счет того, что в прямых метановых ТОТЭ исключается стадия конверсии метана в синтез-газ, их КПД выше, чем традиционных ТОТЭ, габариты меньше и упрощается конструкция энергоустановки. В то же время для прямых метановых ТОТЭ требуется анод, устойчивый к зауглероживанию в атмосфере метана и обладающий высокой активностью в отношении реакции электрохимического окисления метана.

Выполнение указанных требований к аноду прямого метанового ТОТЭ является непростой задачей. В частности, все попытки использования в прямых метановых ТОТЭ анода на основе никеля, хорошо зарекомендовавшего себя в традиционных ТОТЭ, были неудачными из-за быстрого разрушения анода в атмосфере метана. И это не удивительно, если учесть тот давно известный факт, что никель является активным катализатором реакции разложения метана на углерод и водород. Вместе с тем за последние 3—4 года наметился определенный прогресс в решении указанной задачи. Были испытаны прямые метановые ТОТЭ с композиционным анодом на основе меди [21, 23—26], никеля [20, 27], титанатов лантана [28] и хромитов лантана [29]. Показано, что эти аноды устойчивы к зауглероживанию и обеспечивают максимальную удельную мощность 0,1—0,3 Вт/см^2 при работе на метане, что хотя и меньше, но уже сопоставимо с удельной мощностью ТОТЭ, питаемого водородом.

Для изготовления анодов для прямых метановых ТОТЭ обычно используют композиционные материалы, содержащие, как правило, электронный проводник, а также диоксид церия и YSZ. На рис. 5 схематически показаны структура и принцип функционирования анода $Cu/CeO_2/YSZ$ в прямом метановом ТОТЭ

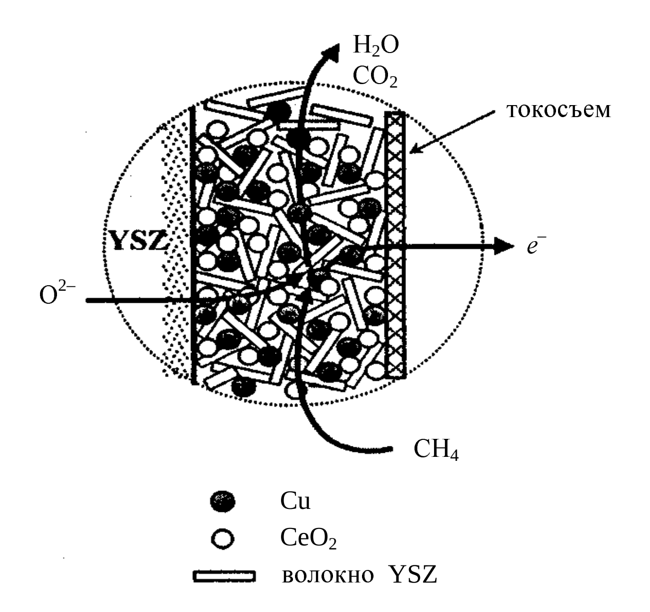


Рис. 5. Схематическое изображение структуры и процесса функционирования анода $Cu/CeO_2/YSZ$ прямого метанового твердооксидного топливного элемента [23]

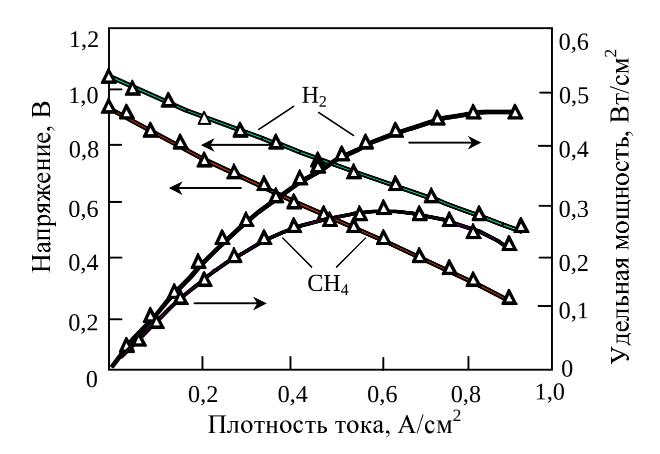


Рис. 6. Зависимости напряжения и удельной электрической мощности твердооксидного топливного элемента, питаемого метаном и водородом:

CH_4 (H_2), Cu/CeO_2/YSZ | YSZ | LSM, воздух [24]

[23]. Этот анод представляет собой матрицу, сформированную из волокон YSZ, в пространстве между которыми размещаются частицы Cu и CeO_2.

Как видно из рис. 6, при таком аноде достигаются вполне приемлемые электрохимические характеристики прямого метанового ТОТЭ.

Детальная картина электрохимического окисления метана на аноде Cu/CeO_2/YSZ, как, впрочем, и на других анодах, пока не установлена. Однако роль каждой из составляющих его фаз достаточно ясна. Медь обеспечивает необходимую электронную проводимость анода. Она не зауглероживается в атмосфере метана, поскольку неактивна в реакции его разложения на углерод и водород. Диоксид церия обладает высокой каталитической активностью в отношении реакции окисления метана [30]. Он является смешанным электронно-ионным проводником, его введение в электрод расширяет трехфазную границу и тем самым значительно увеличивает скорость электродной реакции [16]. Волокна YSZ, с одной стороны, расширяют трехфазную границу, а с другой — стабилизуют пористую структуру анода при рабочих температурах топливного элемента.

Таким образом, подводя итог, следует констатировать, что проблема создания анода для прямых метановых ТОТЭ пока далека от решения, она до сих пор не вышла за пределы лабораторных исследований. Необходимы ресурсные испытания уже известных анодов и проведение дальнейших работ по изысканию перспективных анодных материалов. Рынок ждет энергоустановок, построенных на базе прямых метановых ТОТЭ мощностью 1—10 кВт. Можно ожидать, что они найдут широкое применение в жилищно-коммунальном хозяйстве в качестве индивидуальных устройств, генерирующих тепло и электроэнергию в отдельных квартирах и небольших офисных помещениях [31]. Не исключено, что прямые метановые ТОТЭ также будут востребованы для катодной защиты газопроводов.

Твердооксидные топливные элементы с неразделенными электродными пространствами, питаемые смесью метана и воздуха

Предпринимались неоднократные попытки, направленные на кардинальное упрощение конструкции топливных элементов. Но лишь спустя более чем столетие после создания традиционного топливного элемента с разделенными электродными пространствами был предложен упрощенный вариант — топливный элемент с неразделенными электродными пространствами [32—37]. Такой топливный элемент также состоит из двух электродов (анода и катода) и электролита, однако в отличие от традиционного топливного элемента с раздельной подачей топлива и окислителя здесь в анодное и катодное пространства подается одинаковая по составу смесь топлива и окислителя. Конечно, это кардинально упрощает конструкцию топливного элемента, но предъявляет новые требования к аноду и катоду. В частности, анод и катод не должны обладать высокой каталитической активностью в отношении реакции глубокого окисления топлива, поскольку в случае их высокой активности над электродами не останется реагентов (топлива или окислителя), и химический источник перестанет работать. В то же время анод и катод должны проявлять высокую активность в отношении электрохимического окисления топлива в присутствии окислителя и электрохимического восстановления окислителя в присутствии топлива. В противном случае будет отсутствовать электродвижущая сила топливного элемента.

Наиболее обстоятельные исследования ТОТЭ с неразделенными электродными пространствами представлены в работе [38]. Для этого типа ТОТЭ предложены две конфигурации (рис. 7). В одной из них анод и катод наносятся на противоположные стороны пластины твердого электролита (конфигурация А), в другой — на одну сторону (конфигурация В). В обеих конфигурациях на анод и катод подается смесь метана (топливо) и воздуха (окислитель O_2). Здесь уместно отметить, что использование смеси водорода и воздуха для питания ТОТЭ с неразделенными электродными пространствами с учетом их высокой рабочей температуры вряд ли возможно из-за высокой каталитической активности анода и катода в отношении реакции окисления H_2. В случае применения смеси метана и воздуха в силу инертности CH_4 проблема глубокого каталитического окисления метана на аноде и катоде ТОТЭ с неразделенными электродными пространствами менее актуальна. Известные трудности (см. предыдущий раздел), связанные с низкой скоростью прямого электрохимического окисления метана на аноде, решаются подбором анода, который одновременно является активным катализатором реакции селективного окисления метана в синтез-газ и активным электродом для процесса электрохимического окисления H_2 и CO. Катод, очевидно, не должен проявлять заметную активность в отношении любых окислительных превращений метана, но должен быть активным электродом для процесса электрохимического восстановления кислорода в присутствии метана.

Итак, принцип работы ТОТЭ с неразделенными электродными пространствами, питаемого смесью

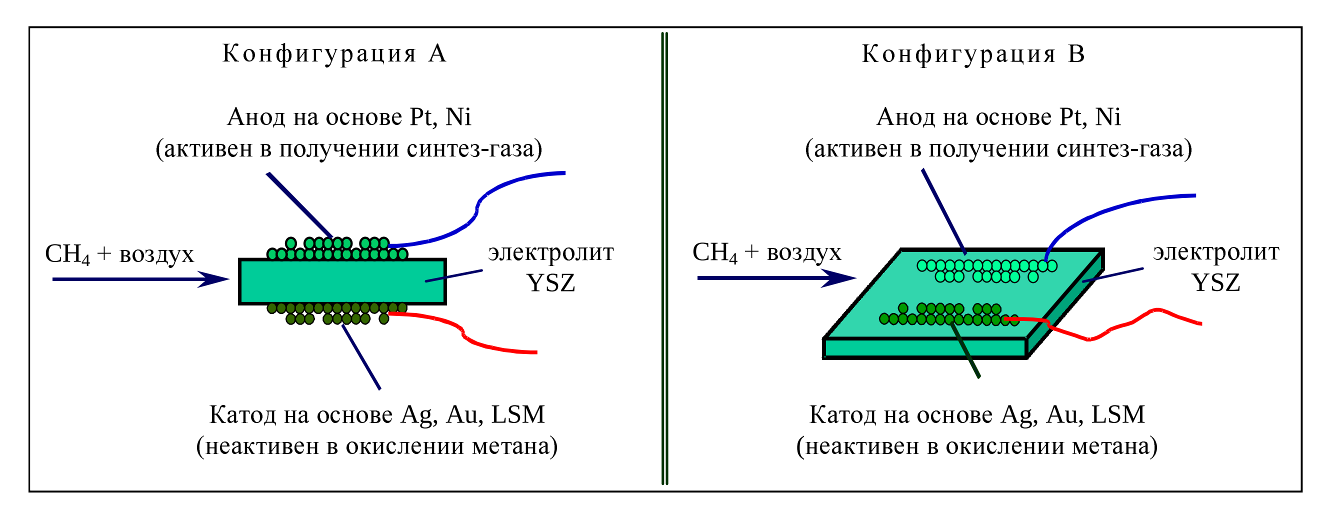


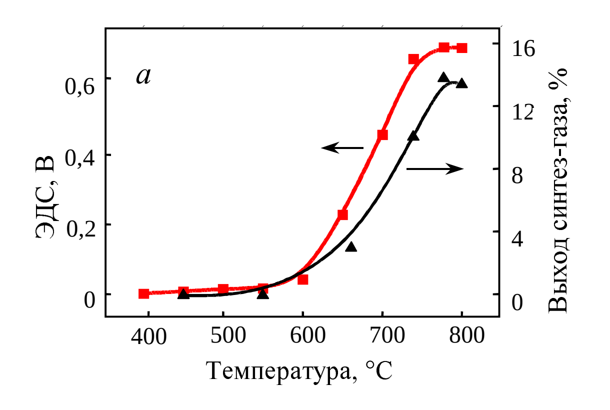
Рис. 7. Конфигурации твердооксидных топливных элементов с неразделенными электродными пространствами, питаемых смесью метана и воздуха

метана и воздуха, состоит в следующем. На аноде, в качестве которого могут выступать электроды на основе Pt и Ni, смесь метана и воздуха вначале конвертируется в синтез-газ, затем H_2 и CO электрохимически окисляются до CO_2 и H_2O ионами O^{2-}. Эти ионы образуются на катоде, материалом для которого могут быть Ag, Au и LSM, за счет электрохимического восстановления O_2 в присутствии метана. Далее образующиеся ионы через электролит переносятся к аноду.

На рис. 8 приведены характеристики питаемого смесью метана и кислорода ТОТЭ с неразделенными электродными пространствами (конфигурация А). В этом ТОТЭ катодом и анодом являются, соответственно, электроды на основе Ag и Pt, электролитом — YSZ. Видно, что вплоть до 600 °С ЭДС равна 0, т.е. образование синтез-газа не происходит. В интервале температур 600—800 °С выход синтез-газа, который образуется на аноде, увеличивается и ЭДС возрастает до ≈0,7 В. Для этого ТОТЭ при 800 °С (рис. 8*б*) вольтамперная характеристика линейная, и удельная электрическая мощность не превышает ≈0,4 мВт/см^2. Столь низкие электрохимические характеристики ТОТЭ обусловлены омическими потерями, связанными с высоким сопротивлением электролита.

Существенно более высокие электрохимические характеристики для питаемых смесью метана и воздуха рассматриваемых топливных элементов получены в работах [39, 40]. В этих ТОТЭ в качестве твердого кислородпроводящего электролита были использованы соединения на основе CeO_2 и $LaGaO_3$, а анодом и катодом служили электроды на основе Ni и LSM, соответственно. Максимальное значение удельной мощности достигало величины ≈600 мВт/см^2, что считается вполне приемлемым даже для традиционных ТОТЭ, питаемых водородом.

Приведенные выше данные, конечно, носят пока академический интерес. В то же время они убедительно свидетельствуют о принципиальной возможности разработки питаемых смесью метана и воздуха ТОТЭ с неразделенными электродными пространствами. Даль-



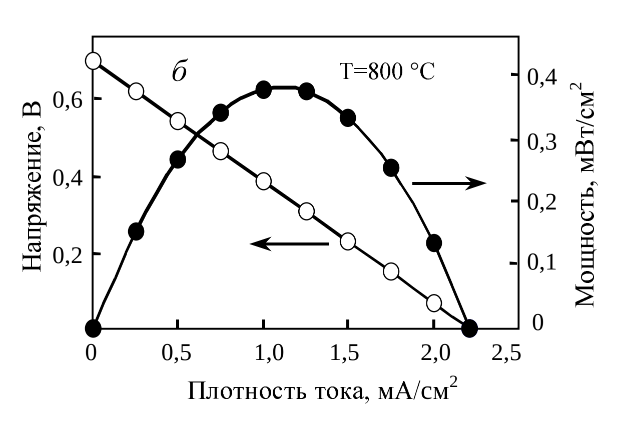


Рис. 8. Характеристики твердооксидного топливного элемента с неразделенными электродными пространствами Pt | YSZ | Ag, питаемого смесью метана и кислорода:

а — температурные зависимости ЭДС и выхода синтез-газа при разомкнутой электрической цепи; *б* — зависимости напряжения и удельной мощности от плотности тока. Условия эксперимента: объемная скорость потока смеси 1,6 см^3/с; начальные концентрации [CH_4] = 10% (об.), [O_2] = 5,5% (об.), остальное — азот

нейшие исследования в этом направлении представляются весьма целесообразными хотя бы по той причине, что эти ТОТЭ имеют наиболее простую конструкцию по сравнению с другими ТОТЭ и поэтому будут дешевле. Возможные области применения ТОТЭ с неразделенными электродными пространствами пока не анализировались. При рассмотрении этого вопроса необходимо учитывать, что КПД по электрической энергии этих ТОТЭ будет составлять низкую величину, порядка 15% [41, 42], из-за невысокой степени использования метана. Выходящие из топливного элемента газы со значительным содержанием метана могут быть вовлечены в дальнейшую переработку, например, путем сжигания с целью получения тепла (если ТОТЭ будут применяться в жилищно-коммунальном хозяйстве) или конверсии в синтез-газ (если ТОТЭ будут размещены на заводах синтеза аммиака, метанола или синтеза углеводородов по Фишеру—Тропшу).

Твердооксидные топливные элементы как электрохимические реакторы конверсии метана в синтез-газ

Синтез-газ и водород обычно получают из углеводородного сырья, в первую очередь из природного газа, и используют в химической, нефтехимической и металлургической промышленности. В наступающей эре экологически чистых и ресурсосберегающих технологий синтез-газ и водород будут широко применяться в энергетике. Стоимость производства синтез-газа и водорода все еще остается достаточно высокой и составляет не менее 50—75% от общей стоимости крупнотоннажных производств метанола и других ценных продуктов из синтез-газа [43]. Это оправдывает многочисленные исследования, направленные на совершенствование существующих и на разработку альтернативных процессов получения синтез-газа и водорода из природного газа.

Основным промышленным способом получения синтез-газа до сих пор остается каталитический процесс паровой конверсии метана [44]. Вместе с тем в последнее время возрос интерес к альтернативному процессу, а именно, к реакции парциального каталитического окисления метана до синтез-газа [2, 43]:

$$CH_4 + 0{,}5O_2 = CO + 2H_2$$

В отличие от паровой конверсии метана, эта реакция экзотермическая и протекает с высокой скоростью, что позволяет реализовать ее в более компактных и простых по конструкции адиабатических реакторах.

Особый интерес представляют исследования электрохимического окисления метана в синтез-газ в реакторах типа ТОТЭ:

CH_4, электрод-катализатор| YSZ | воздушный электрод

В этих реакторах, в отличие от реакторов для обычного каталитического окисления, на электрод-катализатор подается поток метана, не содержащий кислорода. Кислород, поступающий в зону реакции, генерируется непосредственно за счет пропускания электрического тока через реактор (ТОТЭ). В этом случае на воздушном электроде образуются ионы O^{2-} по реакции $0{,}5O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$, которые переносятся через твердый кислородпроводящий электролит (YSZ) к электроду-катализатору, где они либо разряжаются с выделением O_2, либо окисляют метан:

$$O^{2-} \rightarrow 0{,}5O_2 + 2e^-$$

$$CH_4 + O^{2-} \rightarrow CO + 2H_2 + 2e^-$$

Такой способ окисления метана в синтез-газ открывает новые возможности [45], которые нельзя реализовать при осуществлении реакции обычным каталитическим путем. Так, при электрохимическом окислении метана можно получать не только синтез-газ, но и электроэнергию, т.е. реактор (ТОТЭ) может работать в режиме топливного элемента. Уменьшается вероятность взрыва реакционной смеси, поскольку метан и кислород (воздух) разделены твердым электролитом, а количество кислорода, поступающего через электролит в зону реакции, легко контролируется током, протекающим через ТОТЭ. Кроме того, при использовании в качестве окислителя воздуха не возникает проблем, связанных с отделением продуктов реакции от азота, поскольку отделение кислорода от других компонентов воздуха осуществляется уже на стадии его электрохимической подачи в зону реакции.

Наконец, следует обратить внимание на то, что для электрохимического окисления метана в синтез-газ можно использовать пары воды и углекислый газ, т.е. проводить эту реакцию в реакторах типа

CH_4, электрод-катализатор | YSZ | электрод, H_2O

или

CH_4, электрод-катализатор | YSZ | электрод, CO_2

Катодная поляризация электродов, обдуваемых H_2O и CO_2, будет приводить к электролизу этих газов:

$$H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-} \quad (1)$$

$$CO_2 + 2e^- \rightarrow CO + O^{2-} \quad (2)$$

Образующиеся ионы O^{2-} переносятся через электролит к аноду (электроду, обдуваемому метаном), где будут окислять метан до синтез-газа:

$$CH_4 + O^{2-} \rightarrow CO + 2H_2 + 2e^- \quad (3)$$

Очевидно, что суммирование полуреакций (1) + (3) и (2) + (3) дает реакции паровой и углекислотной конверсии метана. Эти реакции, как известно, эффективно удается реализовать и в обычном каталитическом реакторе. Однако в случае их реализации в электрохимическом реакторе, в отличие от обычного каталитического способа проведения, можно добиваться требуемого отношения $[CO]/[H_2]$ в получаемом синтез-газе путем смешивания выходных потоков газов из анодного и катодного пространств электрохимического реактора.

Возможность получения синтез-газа при электрохимическом окислении метана в ТОТЭ продемонстрирована на лабораторном уровне при использовании электродов-катализаторов из Pt [45—49], Ni [50—53], Fe [54], Rh [55] и Pd [56]. Наибольшие выходы синтез-газа наблюдались на Pt, Ni и Fe электродах-катализаторах (это демонстрируют данные, приведенные в таблице). Результаты получены при полной конверсии электрохимически генерируемого подаваемого кислорода и близком к стехиометрическому отношению входных потоков метана и кислорода ($CH_4/O_2 = 2 \pm 0{,}2$). Показано, что при этих условиях

Таблица

Выход CO при электрохимическом окислении метана на металлических электродах в твердооксидном топливном элементе

Электрод	*T*, °C	Выход CO, %	Литература
Pt	800	69	[45, 47]
	800	91	[48]
	1100	97	[49]
Ni	850	88	[50]
	1000	65	[51]
	1000	80	[52]
Fe	950	73	[54]

никелевые и платиновые электроды-катализаторы не зауглероживаются, отношение концентраций $[H_2]/[CO]$ в получаемом синтез-газе близко к 2, и реактор генерирует синтез-газ и электроэнергию, т.е. работает в режиме топливного элемента.

В качестве примера на рис. 9 приведены данные, иллюстрирующие возможность совместной генерации синтез-газа и электроэнергии при электрохимическом окислении метана в ТОТЭ на платиновом электроде-катализаторе [48]. Эксперименты проводились при входной концентрации метана 100% (об.) и постоянном соотношении входных потоков метана и электрохимически генерируемого кислорода, $CH_4/O_2 \approx 1{,}8$ (поэтому изменение скорости потока метана требовало соответствующего изменения тока, т.е. потока кислорода).

Как видно из рис. 9, производительность по синтез-газу линейно увеличивается с возрастанием потока метана, тогда как электрическая мощность проходит через максимум. Линейная зависимость производительности по синтез-газу обусловлена тем, что конверсия метана (≈98%) , селективность образования CO (≈95%) и отношение концентраций $[H_2]/[CO] \approx 2$ в получаемом синтез-газе не зависят от абсолютных значений потоков метана и кислорода и определяются соотношением потоков CH_4/O_2, которое в ходе эксперимента было постоянным. Зависимость электрической мощности от тока (потока метана), проходящая через максимум, является типичной для ТОТЭ и связана с омическими потерями и перенапряжением на электродах.

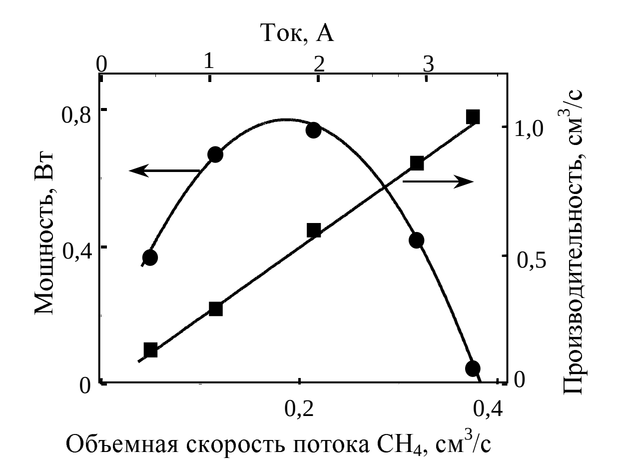


Рис. 9. Зависимости мощности и производительности по синтез-газу от скорости потока метана (или тока) при электрохимическом окислении метана в твердооксидном топливном элементе на Pt-электроде-катализаторе

Максимальная производительность по синтез-газу при работе реактора в режиме топливного элемента соответствует условию короткого замыкания ТОТЭ и, как видно из рис. 9, достигает ≈1 см^3/с. Это соответствует удельной производительности (в расчете на 1 см^2 геометрической поверхности электрода) по синтез-газу ≈0,05 см^3/(с · см^2). Достигнутая максимальная электрическая мощность 0,7 Вт соответствует удельной мощности ≈0,035 Вт/см^2. Полученные удельные значения производительности по синтез-газу и мощности не являются предельными и, как показывают оценки, приведенные в [48], могут быть увеличены до ≈0,25 см^3/(с · см^2) и ≈0,15 Вт/см^2, соответственно.

Принимая во внимание сказанное выше, можно полагать, что исследования в области электрохимической конверсии метана в ТОТЭ являются весьма перспективными для создания принципиально новой технологии переработки природного газа в синтез-газ. Эти исследования пока находятся в начале пути и нужна кропотливая работа, направленная как на выяснение детального механизма электрохимического окисления метана, так и на поиск более совершенных и дешевых электродов-катализаторов. Возможность широкого применения электрохимических реакторов для конверсии метана в синтез-газ непосредственно будет зависеть от коммерциализации ТОТЭ в сфере энергетики.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Арутюнов В.С., Лапидус А.Л.* Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2003, т. XLVII, № 2, с. 23—32.
2. *Арутюнов В.С., Крылов О.В.* Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998, 361 с.
3. *Carrette L., Friedrich K.A., Stimming U.* Fuel Cells, 2001, v. 1, p. 5—39.
4. www.fuelcelltoday.com
5. *Lokurlu A., Grube T., Höhlein B., Stollen D.* Int. J. Hydrogen Energy, 2003, v. 28, p. 703—711.
6. *Каторгина Е.* Эксперт, 2002, № 39, с. 54—57.
7. *Котлер В.* Аква-терм, 2003, № 3(13), р. 30—32.
8. *Хохлов В.А.* Инновации, 2003, № 4 (61), с. 52—55.
9. *Sobyanin V.A., Belyaev V.D.* Solid State Ionics, 2000, v. 136—137, p. 747—752.
10. *Беляев В.Д., Собянин В.А., Аржанников В.А., Неуймин А.Н.* Докл. АН СССР, 1989, т. 305, № 6, с. 1389—1392.
11. www.pg.siemens.com
12. www.hexis.com
13. *Hassmann K.* Fuel Cells, 2001, № 1, p. 78—84.
14. *Singhal S.C.* Solid State Ionics, 2002, v. 152—153, p. 78—84.
15. Fuel Cell Handbook (Fifth Edition), by EG&G Services, Parson Inc., Science Application International Corporation, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, October 2000.

16. *Перфильев М.В., Демин А.К., Кузин Б.А., Липилин А.С.* Высокотемпературный электролиз газов. М.: Наука, 1988, 232 с.
17. *Мурыгин И.В.* Электродные процессы в твердых электролитах. М: Наука, 1991, 351 с.
18. *Belyaev V.D., Politova T.I., Marina O.A., Sobyanin V.A.* Appl. Catal. A., 1995, v. 133, p. 47—57.
19. *Clarke S.H., Dicks A.L., Pointon K., Smith T.A., Swann* Catal. Today, 1997, v. 38, № 4, p. 411—423.
20. *Murray E.P., Tsai T., Barnett S.A.* Nature, 1999, v. 400, p. 649—651.
21. *Park S., Vohs J.M., Gorte R.J.* Ibid., 2000, v. 400, p. 265—267.
22. *Kendall K.* Ibid., v. 404, p. 233—235.
23. *Park S., Gorte R.J., Vohs J.M.* Appl. Catal. A: General, 2000, v. 200, p. 55—61.
24. *Park S., Gorte R.J., Vohs J.M.* J. Electrochem. Soc., 2001, v. 148, № 145, p. A443—A447.
25. *Lu C., Worrell W.L., Wang C., Park S., Kim H., Vohs J.M., Gorte R.S.* Solid State Ionics, 2002, v. 152—153, p. 393—397.
26. *Кузин Б.Л., Богданович Н.М., Береснев С.М. и др.* Тез. докл. II Всерос. семинара «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», 29 июня—2 июля 2003 г., Новосибирск, Россия, с. 72.
27. *Liu J., Barnett S.A.* Abstr acts. 2002 Fuel Cell Seminar, November 18—21, 2002, Palm Springs, California, USA, p. 395—398.
28. *Marina O.A., Hardy J.S., Coffey G.W., Simmer S.P., Meinhardt K.D.* Ibid., p. 295—298.
29. *Madsen B.D., Liu J., Barnett S.A.* Ibid., p. 921—924.
30. *Trovarelli A.* Catal. Rev. Sci. Eng., 1996, v. 38, p.439—476.
31. *Steele B.C.H.* Nature, 1999, v. 400, p. 619—621.
32. *Dyer C.K.* Ibid., 1990, v. 343, p. 547—548.
33. *Moseley P., Willians D.* Ibid., 1990, v. 346, p. 23.
34. *Gottesfeld S.* Ibid., 1990, v. 345, p. 673.
35. *Riess I., Van der Put P.S., Schonman J.* Solid State Ionics, 1995, v. 82, p. 1—6.
36. *Asano K., Hibino T., Iwahara H.* Denki Kagaky, 1996, v. 64, p. 649—652.
37. *Demin A.K., Gulbis F.Ya.* Solid State Ionics, 2000, v. 135, p. 451—456.
38. *Hibino T., Wang S., Kakimoto S., Mitsuru S.* Ibid., 2000, v. 127, p. 89—98.
39. *Hibino T., Hashimoto A., Suzuki M., Yono M., Yoshida S., Sano M.* J. Electrochem. Soc., 2002, v. 149, p. A133—A136.
40. *Hibino T., Hashimoto A., Suzuki M., Yono M., Yoshida S., Sano M.* Ibid., 2002, v. 149, p. A195—A200.
41. *Демин А.К.* Тр. рабочего совещания Минатома России—МНТЦ «Создание совместной программы по топливным элементам», 8 августа 2002 г., Москва, Россия, с. 40—41.
42. *Демин А.К., Гульбис Ф.Я., Журавлев Б.В.* XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 25—29 мая 1998, г. Санкт-Петербург. Реф. докл. и сообщений, № 2, Москва, 1998, с. 556.
43. *Крылов О.В.* Катализ в промышленности, 2002, № 2, с. 16—25.
44. Справочник азотчика. Под ред. Е.Я. Мельникова, М.: Химия, 1986, 512 с.
45. *Гальвита В.Г., Беляев В.Д., Собянин В.А.* Кинетика и катализ, 1977, т. 38, № 5, с. 736—741.
46. *Sobyanin V.A., Belyaev V.D., Gal'vita V.V.* Catal.Today, 1998, v. 42, p. 337—340.
47. *Gal'vita V.V., Belyaev V.D., Parmon V.N., Sobyanin V.A.* Catal. Lett., 1996, v. 39, p. 109—113.
48. *Semin G.L., Belyaev V.D., Sobyanin V.A.* Appl. Catal. A, 1999, v. 181, p. 131—137.
49. *Mazanec T.J., Cable T.L., Frege J.G.* Solid State Ionics, 1992, v. 53—56, p. 111—118.
50. *Galvita V.V., Belyaev V.D., Demin A.K., Sobyanin V.A.* Appl. Catal. A, 1997, v. 165, p. 301—308.
51. *Horita T., Sakai N., Kawada T., Yokokawa H., Dokiya M.* J. Electrochem. Soc., 1996, v. 143, p. 1161—1168.
52. *Abudula A., Ihara M., Komiyama H., Yamada K.* Solid State Ionics, 1996, v. 86—88, p. 1203—1209.
53. *Hamakawa S., Shiozaka R., Hayakawa T., Suzuki K., Murata K., Takehira K., Koizumi M., Nakamura J., Vchijima F.* J. Electrochem. Soc., 2000, v. 147, p. 839—844.
54. *Alqahtany H., Eng D., Stoukides M.* Ibid., 1993, v. 140, p. 1677—1681.
55. *Sato K., Nakamura J., Uchijima T., Hamakawa S., Tsunoda T., Takehira K.* J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1995, v. 91, p. 1655—1661.
56. *Hamakawa S., Kaizumi M., Sato K., Nakamura J., Uchijima T., Murata K., Nayakawa T., Takehira K.* Catal. Lett., 1998, v. 52, p. 191—197.